

# (スチレン-*p*-クロロスチレン)・ブロック共重合体の の溶液中における Conformation: 双極子モーメントの測定

島 美喜子・山口則子・佐藤真理・小川悦代

(Received October 27, 1981)

## I. 序 論

$n$  個の構造単位から成る鎖状高分子の溶液中における分子形態 (conformation) に関しては、一般に分子鎖の拡がりを表わす自乗平均鎖両端間距離  $\langle r^2 \rangle$  が測定の対象となり、主として光散乱法などによる実験結果と理論的な計算結果との対比が行われている。一方、各構造単位に極性基のある場合には高分子の平均双極子モーメント  $\langle \mu^2 \rangle$  も  $\langle r^2 \rangle$  と同様、分子の conformation に依存する量となる。例えば、 $-(\text{CH}_2\text{-CHR})_n$ -型ポリマーにおいて置換基 R が極性基で主鎖と垂直方向の双極子モーメントをもつ場合、高分子の平均双極子モーメントは各モーメントのベクトル和として与えられる。

$$\mu = \sum_{j=1}^n \mu_j \quad (1)$$

$$\langle \mu^2 \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \langle \mu_j \cdot \mu_k \rangle = \mu_0^2 \left( n + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^n \langle \cos \gamma_{jk} \rangle \right) \quad (2)$$

ここで、 $\gamma_{jk}$  は  $j$  単位と  $k$  単位の双極子間の角度であり、 $\langle \cos \gamma_{jk} \rangle$  は分子のすべての conformation についての統計的平均を表わす<sup>1)</sup>。

近年、 $\langle \mu^2 \rangle$  と conformation との関係について種々な計算が試みられているが<sup>2)</sup>、高分子化合物の双極子モーメントの実験的研究はまだ、余り一般的に行われていない。

我々は (スチレン-*p*-クロロスチレン)・3 ブロック共重合体の溶液中における conformation について、これまで、主として極限粘度、浸透圧および光散乱などの測定から研究を行ってきたが<sup>3)</sup>、本研究では双極子モーメントの測定を行ない、従来の実験結果と比較して、検討した。

## II. 実 験

### 1. 試 料

測定試料としてスチレン(St)-*p*-クロロスチレン(ClSt)・ブロック共重合体の ABA 型および BAB 型 (A: ポリスチレン, B: ポリ-*p*-クロロスチレン) の 2 種類と ClSt の homopolymer をリビングアニオン重合法によって合成した。これらの重合反応はナフタリン-Na を重合開始剤、テトラヒドロフランを溶媒とし、 $10^{-5}$  mmHg の高真空系装置内で行った。得られたポリマーは再沈およびベンゼン-メタノール系での分別沈殿によって精

TABLE I. Sample characterization.

Sample	Composition ClSt mol. frac.	$M_n \times 10^{-4}$
PClSt (B)	1.000	6.3
ABA copolymer	0.397	3.74
BAB copolymer	0.357	3.76
PSt (A)	0.000	4.23

製した後, Gel Permeation Chromatography の測定から, homopolymer, 2-ブロック共重合体などが混在していないことを確めた。試料の特性は Table I に示した。組成は Cl の元素分析から, また, 数平均分子量  $M_n$  はトルエン溶液の 30°C における浸透圧測定から求めたも

のである。

## 2. 誘電分極の測定

双極子モーメントを求めるのに用いられている方法はいくつかあるが, ここではポリマー溶液の誘電率と密度を測定して比分極を求め, Debye の方法によって<sup>4)</sup>双極子モーメントを計算した。

誘電率の測定は周波数 500 kc/s で Heterodyne Beat 法により行なった。セルは二端子の白金電極から成る共心円筒型ガラスセルで電気容量約 75  $\mu\text{F}$  のものを用いた。

TABLE II. Dielectric constant and density of the St-ClSt block copolymer solutions.

ABA in toluene at 30°C			BAB in toluene at 30°C		
$w$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$w$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$
0.04004	2.4020	0.8667	0.03975	2.3962	0.8666
0.06026	2.4191	0.8714	0.06015	2.4146	0.8714
0.06654	2.4170	—	0.06810	2.4264	—
0.08547	2.4452	0.8777	0.08887	2.4456	0.8780
ABA in cumene					
40°C			55°C		
$w$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	
0.03626	2.3755	0.8533	2.3391	0.8404	
0.05531	2.3893	0.8575	2.3492	0.8449	
0.06365	2.3967	—	2.3577	—	
0.08006	2.3972	0.8634	2.3675	0.8508	
BAB in cumene					
40°C			55°C		
$w$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	
0.03690	2.3537	0.8530	2.3251	0.8404	
0.05414	2.3720	0.8570	2.3404	0.8444	
0.06313	2.3763	0.8587	2.3489	0.8466	
0.08080	2.3920	0.8633	2.3548	0.8506	
PClSt in toluene at 30°C			PClSt in cumene at 55°C		
$w$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$	$w$	$\epsilon_{12}$	$d_{12}$
0.01903	2.3966	0.8633	0.03822	2.3564	0.8432
0.03834	2.4260	0.8685	0.04620	2.3620	0.8456
0.06489	2.4717	0.8760	0.06317	2.3803	0.8506
	$\epsilon_1$	$d_1$		$\epsilon_1$	$d_1$
toluene 30°C	2.3655	0.8575			
cumene 40°C	2.3400	0.8447	55°C	2.3083	0.8321

密度は容量 約 10 ml のメスフラスコ型毛細管比重計を用いて測定した。

### III. 結果および考察

Table II に各試料のトルエンおよびクメン溶液について得た誘電率  $\epsilon$  および密度  $d$  の測定結果を示した。用いた 2 種類の溶媒、トルエンおよびクメンはいずれも無極性溶媒であるが、St-ClSt ブロック共重合体に対してはそれぞれ性質の異なる溶媒である。トルエンは共通良溶媒で成分 homopolymer である PSt および PClSt のいずれに対しても良溶媒であるが、クメンは選択溶媒で PSt には良溶媒、PClSt には貧溶媒 ( $\theta=59.0^\circ\text{C}$ ) となる。

Table III には Table II の data から求めた各試料の ClSt 構造単位当りの平均誘電分極  $P_B$  および平均双極子モーメント  $\mu_B$  の値を示した。平均双極子モーメントは次のような方法で算出したものである。

ポリマー溶液の濃度を  $w$  (重量分率) とするとその比分極は次式で表わされる<sup>4)</sup>。

$$p_{12} = \frac{\epsilon_{12}-1}{\epsilon_{12}+2} \cdot \frac{1}{d_{12}} = (1-w)p_1 + wp_2 \quad (1)$$

$$p_1 = \frac{\epsilon_1-1}{\epsilon_1+2} \cdot \frac{1}{d_1}, \quad p_2 = \frac{\epsilon_2-1}{\epsilon_2+2} \cdot \frac{1}{d_2}$$

ここで、添字 12, 1 および 2 はそれぞれ溶液, 溶媒, ポリマーに関する量であることを示す。 $w \rightarrow 0$  におけるポリマーの比分極  $p_2$  を求めるのは (1) 式からの直接の外挿ではなく、Halverstadt-Kumler による次式を用いた<sup>5)</sup>。

$$p_2 = p_1 \left\{ 1 + \frac{3\alpha}{(\epsilon_1-1)(\epsilon_1+2)} - \frac{\beta}{d_1} \right\} \quad (2)$$

$$\alpha = \left( \frac{\epsilon_{12}-\epsilon_1}{w} \right)_{Av}, \quad \beta = \left( \frac{d_{12}-d_1}{w} \right)_{Av}$$

ブロック共重合体の  $p_2$  については  $A$  成分 (PSt) の比分極を  $p_A$ ,  $B$  成分 (PClSt) の比分極を  $p_B$ , それぞれの重量分率を  $w_A$ ,  $w_B$  とすれば次式のように表わすことができる。

TABLE III. Dielectric polarization and dipole moment of *p*-chlorostyrene monomer unit in the St-ClSt block copolymers.

Sample		$\alpha$	$\beta$	$p_2$	$P_B$ (cc.)	$\mu_B$ (Debye)
Toluene, 30°C	PClSt	1.616	0.2871	0.5394	74.8	1.35
	ABA	0.877	0.2319	0.4272	72.3	1.30
	BAB	0.846	0.2319	0.4215	72.8	1.31
(38°C)*	PSt			(0.3445)	(35.9)	(0.36)
Cumene, 40°C	PSt	0.320	0.1843	0.3462	36.1	0.37
	ABA	0.832	0.2334	0.4214	70.3	1.28
	BAB	0.603	0.2277	0.3807	59.3	1.04
Cumene, 55°C	PSt	0.297	0.1828	0.3425	35.7	0.35
	ABA	0.776	0.2299	0.4148	68.9	1.28
	BAB	0.567	0.2299	0.3742	57.8	1.03
	PClSt	1.452	0.2924	0.5187	71.8	1.34

\*; 文献値<sup>10)</sup>

$$p_2 = w_A p_A + w_B p_B \quad (3)$$

St-CISt ブロック共重合体において St は無極性基であるので  $p_A$  は分子形態には殆ど依存しない量と考えて差支えないであろう。従ってこの  $p_A$  には St の homopolymer についての測定値を用いることにして、(3) 式から  $p_B$  を求め、ブロック共重合体中の CISt 構造単位 の平均誘電分極  $P_B = M_B \cdot p_B$  ( $M_B$ ; CISt 構造単位 の分子量) を求めた。また、電子分極と原子分極の和は D 線に対する分子屈折  $[MR]_D$  に等しいと仮定し、次式を用いて平均双極子モーメント  $\mu_B$  を算出した。

$$\mu_B^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \{P_B - [MR]_D\} \quad (4)$$

ここで、 $k$  は Boltzmann 定数、 $N$  は Avogadro 定数、 $T$  は絶対温度である。従って (4) 式は次のように書き直される。

$$\mu_B = 0.0128 \{(P_B - [MR]_D)T\}^{1/2} \quad (4')$$

なお、分子屈折  $[MR]_D$  は構成原子の原子屈折の和として求めた。

まず、トルエン溶液、30°C で測定した結果についてみると、CISt 構造単位 の平均双極子モーメント  $\mu_B$  として、ABA 型および BAB 型試料について、それぞれ 1.30 D, 1.31 D とほとんど等しい値を得たが、これは PCISt に対する測定値、1.35 D と極めて近い値である。 $\mu$  の測定値の実験誤差を  $\pm 0.02$  D とすれば、これら試料の  $\mu_B$  は大体、等しい値と考えられる。前に述べたように平均双極子モーメントの値は極性基の配位に関係し、分子の conformation に依存する量であるので、以上のような結果は ABA 型および BAB 型共重合体中の CISt ブロック鎖が CISt homopolymer の分子鎖と殆ど変らない conformation をとっていることを示唆するものである。

ブロック共重合体の稀薄溶液中における conformation に関しては、A ポリマーと B ポリマーが非相溶性である場合には溶液中でも固態の場合と同様、分子鎖内相分離が起って異常な形態——A ブロック鎖の domain と B ブロック鎖の domain が分離したような形の segregated form——をとる可能性のあることが従来、論議されてきた<sup>6)</sup>。一方、溶液では固態の場合と異なり、溶媒が関与してくるので分子の conformation は A-A, B-B, A-B, 3 種類の相互作用の他、A ポリマー・溶媒、B ポリマー・溶媒の相互作用の影響もうけるわけであり、常に分子鎖内相分離が起るとは限らない。A ブロック鎖の domain と B ブロック鎖の domain とが互いに重なり合うような準ランダムコイル型の分子 conformation をとる場合もあり得る。St-イソプレン系<sup>7)</sup>および St-メチルメタクリレート系<sup>8)</sup>などのブロック共重合体について溶液中で segregated form をとる例がこれまでに報告されているが、このような形態の異常性が起るか否かということはポリマーおよび溶媒の性質、溶液の濃度、温度等に依存すると考えられる。St-CISt 3-ブロック共重合体の溶液中における conformation に関して、我々は前に、極限粘度の分子量依存性および温度依存性、光散乱、Gel Permeation Chromatography などの測定から検討を行なったが<sup>2,9)</sup>、トルエンのような共通良溶媒中では分子形態に異常性は認められず、ABA 型も BAB 型も等しい鎖の拡がりを示すこと、分子鎖 conformation は準ランダムコイル型と考えて差支えないであろうということが得られた結論であった。双極子モーメントの

測定結果は、従来のこのような結論を更に確めたものといえる。

次にクメン溶液での結果であるが、この場合は、ABA 型は  $\mu_B=1.28$  D (40°C, 55°C), BAB 型では 1.04 D (40°C), 1.03 D (55°C), PClSt は 1.34 D (55°C) とそれぞれ異なる値が得られた。ブロック共重合体についての測定は 55°C および 40°C の 2 温度で行なったが、 $\mu_B$  の値に対する温度の影響はほとんどみられなかった。クメンは PSt には良溶媒であるが、PClSt に対しては  $\theta$  溶媒 (59.0°C) となる選択溶媒であり、50°C 以下の低温になると ClSt homopolymer は溶け難くなり、溶液に濁りが出てくる (分子量 30 万, 溶液の濃度, 数 % の場合)。従って、この溶液中での St-ClSt ブロック共重合体の分子鎖 conformation に関しては, segregated form あるいは分子間会合によるミセル形成などによる異常が起る可能性のあることが十分考えられる。我々が前に St-ClSt ブロック共重合体のクメン溶液について、極限粘度、光散乱などの測定から検討を行なった結果では、ClSt 50% 以下の共重合体については 40°C 以上ではその形態的挙動に特に異常性はみられないが、トルエンのような共通良溶媒中とは異なって、次のような特性を示すことが明らかにされた<sup>30)</sup>。すなわち、PSt ブロック鎖が両端にある ABA 型の方が BAB 型より大きい鎖の拡がりを示すが、ABA 型、BAB 型とも温度の低下と共に鎖は収縮した形となり、特にある一定の温度領域で、分子鎖の拡がり著しく変化し、更に温度を下げると分子内あるいは分子間会合によるミセル形成が少くとも部分的には起る。クメン溶液中で測定された St-ClSt ブロック共重合体の平均双極子モーメント  $\mu_B$  の測定結果もこのような conformation の相違および変化を示しているものとして解釈することができる。

クメン溶液で得た PClSt の  $\mu$  の値, 1.34 D (55°C) がトルエン中で測定した値, 1.35 D (30°C) とほぼ等しい値になっていることは測定法に対する一応の信頼性を示すものであり、また、ABA 型共重合体の  $\mu_B$  値 (1.28 D) がトルエン中での ABA 型および BAB 型の  $\mu_B$  (それぞれ 1.30 D および 1.31 D) に極めて近い値になっていることは、クメン溶液中でもこの ABA 型共重合体の conformation に関しては、少くとも、分子内あるいは分子間会合などによる形態異常は起っていないことを意味すると考えられる。そして、これは 40°C 以上では一応、準ランダムコイル型とみなし得る conformation をとっているとした我々の以前の結論<sup>3)</sup>を支持するものである。一方、BAB 型に関しては ABA 型と異なる  $\mu_B$  の値を示すことからその conformation は明らかに異なるものであり、また、 $\mu_B$  の値が 1.04 D (40°C), 1.03 D (55°C) とかなり小さくなっていることはその分子形態には何らかの異常が起っていることを示していると考えざるを得ない。可能性としては、分子鎖両端にある ClSt ブロック鎖の分子内会合による異常ということが一応、定性的には考えられるが、ただ、このような場合、 $\mu_B$  の値を分子 conformation と結びつけ、定量的に解釈することは困難である。分子間会合という考え方は  $\mu_B$  の値に濃度依存性がありみられないこと、また、55°C, 40°C 両温度で  $\mu_B$  の値がほとんど変わっていないことから一応、否定される。また、BAB 型共重合体が 55°C で既に形態異常を示していることは、粘度、光散乱などの測定から得た前報の結論——40°C 付近までは正常な挙動を示すが、それより低温領域で異常性が表われる——とは一致しないが、これは conformation の温度による変化が溶液の濃度にも依存することを示しているものとして説明

できる。すなわち、双極子モーメントの測定に用いたポリマー溶液の濃度は 3.5~8.5 g/dl で、通常、極限粘度や光散乱の測定に用いられている溶液と比較すると約 10 倍、高い濃度であるため、稀薄な溶液より高い温度で既に形態に異常が起ったものと考えられる。

本研究は昭和 53 年度日本学術振興会基礎化学研究助成金の交付を受け、行なわれたものである。

### References

- 1) L. de Brouckere and M. Mandel, *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 77 (1958),
- 2) (a) P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Publishers, New York, 1969.  
(b) J. E. Mark, *J. Chem. Phys.*, **56**, 458 (1972).  
(c) E. Saiz, J. E. Mark and P. J. Flory, *Macromolecules*, **10**, 967 (1977).
- 3) (a) M. Shima, E. Ogawa and K. Konishi, *Makromol. Chem.*, **177**, 241 (1976).  
(b) M. Shima, E. Ogawa, S. Ban and M. Sato, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1999 (1977).  
(c) M. Shima, E. Ogawa and M. Sato, *Polymer*, **20**, 311 (1979).
- 4) P. Debye and F. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **19**, 589 (1951).
- 5) I. F. Halverstadt and W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2988 (1942).
- 6) D. C. Allport and W. H. Janes, "Block Copolymers", Applied Science Publishers Ltd., 1973.
- 7) (a) M. Girolamo, J. R. Urwin, *Eur. Polym. J.*, **7**, 693 (1971).  
(b) C. Price, J. D. G. McAdam, T. P. Lally and D. Woods, *Polymer*, **15**, 228 (1974).
- 8) (a) A. Dondos, P. Rempp and H. Benoit, *Polymer*, **13**, 97 (1972).  
(b) A. Dondos, P. Rempp and H. Benoit, *Polymer*, **16**, 698 (1975).  
(c) T. Tanaka, T. Kotaka and H. Inagaki, *Polym. J.*, **3**, 338 (1972).  
(d) C. C. Han and B. Mozer, *Macromolecules*, **10**, 44 (1977).
- 9) M. Shima, N. Yamaguchi, E. Ogawa and M. Sato, *Sci. Rept. Tokyo Woman's Christian Univ.*, **29**, 495 (1979).
- 10) W. R. Krigbaum and A. Roig, *J. Chem. Phys.*, **31**, 544 (1959).

## Conformation of (Styrene-*p*-Chlorostyrene) Triblock Copolymers in Dilute Solutions; Study by Measurements of Dipole Moments

Mikiko Shima, Noriko Yamaguchi, Mari Sato  
and Etsuyo Ogawa

### Synopsis

(Styrene-*p*-chlorostyrene) triblock copolymers of ABA- and BAB-types (A; polystyrene, B; poly-*p*-chlorostyrene) were prepared by the anionic polymerization technique and their conformational behaviours in solutions were studied from measurements of dipole moments. Two different solvents, toluene and cumene, were used for the study. Toluene is a good solvent for both polystyrene and poly-*p*-chlorostyrene whereas cumene is a selective solvent, good for polystyrene but poor for poly-*p*-chlorostyrene. It was found that dipole moment of the block copolymers measured in toluene gives the same value for both the ABA and BAB copolymers, whereas in cumene, the value of dipole moment of the BAB copolymers is smaller than that of the ABA copolymers. The results give an additional support to our previous conclusion that the conformation of the block copolymers in a good solvent such as toluene could be approximated with a pseudo-random coil form, but in a selective solvent, some anomalies take place in conformation of the block copolymers, which was obtained from intrinsic viscosity and light scattering measurements.